

- 54 Conductive chromium-containing anti-corrosion material and anti-corrosion process
- 57 Anti-corrosion material, especially for the no-rinse treatment of medals, which, in a watery solution or suspension, contains the following essential components: 2 to 10 g/L Cr(VI), 1 to 10 g/L Cr(III), 5 to 50 g/L phosphoric acid, 5 to 50 g/L of a conductive pigment and 50 to 200 g/L of an organic film binder. Process for the anti-corrosion treatment of galvanized steel or of aluminum, in which the metal is brought into contact with the anti-corrosion material for a period of between 20 and 60 seconds and is subsequently dried at 50 to 180°C. Preferably, the dry layer produced is of 0.5 to 5 g/sq.m.



19 BUNDESREPUBLIK

Offenlegungsschrift

57 Int. Cl. 6

DEUTSCHLAND

10 DE 197 55 349 A 1

C 23 F 11/04



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

21 Aktenzeichen: 197 55 349.4
22 Anmeldetag: 12. 12. 97
43 Offenlegungstag: 17. 6. 99

DE 197 55 349 A 1

71 Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:

Küpper, Stefan, Dr., 40721 Hilden, DE; Seidel, Reinhard, Dr., 51515 Kürten, DE; Lachmann, Veit, 40789 Monheim, DE; Hirsch, Christina, 40599 Düsseldorf, DE; Lorenz, Wolfgang, 40699 Erkrath, DE; Schieferstein, Ludwig, Dr., 40882 Ratingen, DE; Gorzinski, Manfred, 40227 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Chromhaltiges leitfähiges Korrosionsschutzmittel und Korrosionsschutzverfahren

57 Korrosionsschutzmittel, insbesondere zur no-rinse-Behandlung von Metallen, das in wässriger Lösung bzw. Suspension als essentielle Komponenten enthält: 2 bis 10 g/l Cr(VI), 1 bis 10 g/l Cr(III), 5 bis 50 g/L Phosphorsäure, 5 bis 50 g/l eines Leitfähigkeitspigments und 50 bis 200 g/l eines organischen Filmbildners. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von verzinktem Stahl oder von Aluminium, wobei man die Metalle für eine Zeitdauer im Bereich von 20 bis 60 Sekunden mit dem Korrosionsschutzmittel in Berührung bringt und anschließend bei 50 bis 180°C trocknet. Vorzugsweise erzeugt man eine Trockenschichtauflage von 0,5 bis 5 g/m².

DE 197 55 349 A 1

Die Erfindung betrifft ein Korrosionsschutzmittel und ein Korrosionsschutzverfahren, das auf Metalloberflächen von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium und seinen Legierungen in einem Arbeitsschritt eine Chromatierschicht und eine dünne organische Beschichtung erzeugt. Ein in dem Korrosionsschutzmittel enthaltenes Leitfähigkeitspigment macht die beschichteten Metalle elektrisch schweißbar und elektrolytisch lackierbar.

Als Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz werden beispielsweise verzinkte oder legierungsverzinkte Stahlbänder entweder einfach nur eingeölt oder bei zu erwartenden höheren Korrosionsbeanspruchungen phosphatiert oder chromatiert. Bei besonders hohen korrosiven Beanspruchungen wie zum Beispiel Schiffstransport in salzhaltiger Seemosphäre oder Lagerung in tropischer Umgebung sind diese Maßnahmen jedoch nicht ausreichend. Die beste im Stand der Technik bekannte temporäre Korrosionsschutzmaßnahme ist eine Chromatierung, bei der die Metalloberflächen mit einer Chrom(III)- und/oder Chrom(VI)-haltigen Schicht mit einer Schichtauflage von in der Regel etwa 5 bis etwa 15 mg/m² Chrom überzogen werden. Eine Phosphatierung als alternative Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz kann das Aussehen der Metalloberflächen in unerwünschter Weise verändern. Außerdem ist eine Phosphatierung anlagentechnisch aufwendig, da sie je nach Substratmaterial eine zusätzliche Aktivierungsstufe und in der Regel nach der Phosphatierung eine Passivierungsstufe erfordert.

In der Automobil- und Haushaltsgeräteindustrie werden in zunehmendem Maße Metallbänder verarbeitet, die bereits beim Hersteller der Bänder mit einer Korrosionsschutzschicht versehen sind. Derartige Materialien sind beispielsweise unter dem Namen Durasteel®, Bonazinc® und Durazinc® bekannt. Sie tragen eine dünne organische Beschichtung über einer Konversionsschicht, beispielsweise einer Chromatier- oder Phosphatierschicht. Die organische Beschichtung besteht aus Polymersystemen wie beispielsweise Epoxy- oder Polyurethanharzen, Polyaniden und Polyacrylaten. Feste Additive wie Kieselsäuren, Zinkstaub und Ruß verbessern den Korrosionsschutz und erlauben es aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit, die mit Schichten einer Dicke von etwa 0,3 bis etwa 5 µm überzogenen Metallteile elektrisch zu schweißen und elektrolytisch zu lackieren. Die Beschichtung der Substratmaterialien erfolgt in der Regel in einem anlagentechnisch aufwendigen Zweistufenprozeß, bei dem zuerst die anorganische Konversionsschicht erzeugt und anschließend in einer zweiten Behandlungsstufe der organische Polymerfilm aufgebracht werden.

Im Stand der Technik sind bereits Versuche bekannt, einstufige Beschichtungsverfahren einzusetzen, bei denen die anorganische Konversionsbehandlung und die Beschichtung mit einem organischen Polymerfilm mit einer einzigen Behandlungslösung erfolgt. Beispielsweise beschreibt die US-A-5 344 504 ein Beschichtungsverfahren für verzinkten Stahl, bei dem das Substrat mit einer Behandlungslösung mit folgender Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird: 0,1 bis 10 g/l einer Tetra- bzw. Hexafluorosäure von Bor, Silicium, Titan und Zirkon oder Flußsäure, etwa 0,015 bis etwa 6 g/l Kationen von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Strontium oder Zink und fakultativ bis zu etwa 3 g/l eines Polymeren ausgewählt aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Estern. Der pH-Wert dieser Behandlungslösung liegt im Bereich von etwa 4 bis etwa 5.

Die WO 95/14117 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zum Behandeln von Oberflächen aus Zink oder Aluminium oder deren Legierungen. Hierbei werden die Oberflächen mit einer Behandlungslösung mit einem pH-Wert unterhalb von 3 in Berührung gebracht, die einen Komplex zwischen einem Metalloxoion und einem Heteroion enthält. Dabei ist das Metalloxoion ausgewählt aus Molybdat, Wolframat und Vanadat. Das Heteroion ist ausgewählt aus Phosphor, Aluminium, Silicium, Mangan, Magnesium, Zirkon, Titan, Zinn, Cer und Nickel. Weiterhin enthält die Behandlungslösung einen organischen Filmbildner, der mit den übrigen Komponenten der Lösung kompatibel ist. Als Filmbildner kommen beispielsweise Polyacrylate wie insbesondere Polymere von Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Glycerinpropoxytriacrylat in Betracht.

Die EP-A-694 593 empfiehlt die Behandlung der Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die folgende Komponenten enthält: ein organisches Polymer oder Copolymer, bei dem 0,5 bis 8% der Monomere Gruppen tragen, die mit Metallionen Verbindungen bilden können, komplexe Kationen oder Anionen von Aluminium, Calcium, Cer, Cobalt, Molybdän, Silicium, Vanadium, Zirkon, Titan, dreiwertiges Chrom und Zink, ein Oxidationsmittel wie Salpetersäure, Perchlorsäure oder Wasserstoffperoxid und eine Säure wie beispielsweise Oxalsäure, Essigsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure.

Die WO 95/04169 lehrt die Behandlung von Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die mindestens folgende Komponenten enthält: Fluorokomplexe von Titan, Zirkon, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor, Metallionen ausgewählt aus Cobalt, Magnesium, Mangan, Zink, Nickel, Zinn, Kupfer, Zirkon, Eisen und Strontium, Phosphate oder Phosphonate sowie wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Filmbildner.

Aus der EP-A-274 543 ist ein Metallbehandlungsmittel bekannt, das sechswertiges Chrom oder ein Gemisch aus sechswertigem und dreiwertigem Chrom in einer Emulsion eines Acrylharzes enthält. Die EP-B-163 325 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung der Oberflächen von mit einer Aluminium/Zink-Legierung versehenem Stahlblech, bei dem man auf die Oberfläche ein Überzugsmittel aufbringt, das ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Harz sowie sechswertiges Chrom enthält.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Korrosionsschutzmittel und ein Korrosionsschutzverfahren zur Verfügung zu stellen, wodurch in einem Arbeitsgang eine Chromatierschicht zusammen mit einer dünnen organischen Beschichtung erzeugt wird. Die Beschichtung soll ausreichend elektrisch leitfähig sein, um elektrisch schweißbar und elektrolytisch lackierbar zu sein. Weiterhin soll in der erzeugten Korrosionsschutzschicht das Chrom so fest gebunden sein, daß es bei Reinigungsprozessen möglichst wenig ausgelaugt wird.

Die Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Korrosionsschutzmittel, enthaltend Wasser und

- a) 2 bis 10 g/l Cr(VI),
- b) 1 bis 10 g/l Cr(III),
- c) 5 bis 50 g/l Phosphorsäure,

- d) 5 bis 50 g/l eines Leitfähigkeitspigments
 e) 50 bis 200 g/l eines organischen Filmbildners und
 f) 0 bis 200 g/l weitere Wirk- oder Hilfsstoffe.

Vorzugsweise enthält das Korrosionsschutzmittel etwa 3 bis etwa 6 g/l Cr(VI) und etwa 2 bis etwa 5 g/l Cr(III). Das Verhältnis zwischen sechswertigem und dreiwertigen Chrom liegt vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 2 : 1. Vorzugsweise bringt man das Chrom in das Korrosionsschutzmittel dadurch ein, daß man die erwünschte gesamte Chrommenge in Form von Chromsäure in Wasser auflöst und das sechswertige Chrom durch eine vorberechnete Menge eines geeigneten Reduktionsmittels teilweise zur dreiwertigen Stufe reduziert. Beispiele geeigneter Reduktionsmittel sind Citronensäure, Ethanol, Formaldehyd und insbesondere Methanol.

Vorzugsweise enthält das Korrosionsschutzmittel etwa 10 bis etwa 30 g/l des Leitfähigkeitspigment. Das Pigment bewirkt durch seine elektrische Leitfähigkeit, daß die durch Einwirkung des Korrosionsschutzmittels auf den Metalloberflächen erzeugte Korrosionsschutzschicht eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, um die behandelten Metallteile elektrisch schweißbar und elektrolytisch lackierbar zu machen. Das Leitfähigkeitspigment wählt man vorzugsweise aus aus Ruß, Graphit, Molybdensulfid, mit Zinn bzw. Antimon dotiertem Bariumsulfat und Eisenphosphid. Dabei ist die Verwendung von Eisenphosphid (Ferrophosph, Fe_2P) besonders bevorzugt.

Vorzugsweise enthält das Korrosionsschutzmittel etwa 100 bis etwa 200 g/l des organischen Filmbildners. Hierdurch bildet sich bei der Verwendung des Korrosionsschutzmittels eine gemischte anorganisch/organische Beschichtung auf den behandelten Metalloberflächen aus, die neben der Korrosionsschutzfunktion auch die Wirkung eines Primers hat. Die vorbehandelten Metallteile können somit direkt überlackiert werden. Unabhängig hiervon bewirkt der organische Filmbildner, daß bei nachfolgenden Reinigungs- und Folgeprozessen weniger Bestandteile der durch die Einwirkung des Korrosionsschutzmittels gebildeten Korrosionsschutzschicht herausgelöst werden. Insbesondere vermindert der organische Filmbildner das Auswaschen von Chrom in nachfolgenden Reinigungsprozessen. Solche Reinigungsprozesse sind beispielsweise dann erforderlich, wenn aus dem behandelten Material Teile wie beispielsweise Automobilkarossen zusammengefügt werden, die nach dem Zusammenbau gereinigt werden müssen. Der Filmbildner trägt dann dazu bei, daß allenfalls nur geringe Mengen Chrom in die Reinigungslösung und andere Prozeßlösungen herausgelöst werden.

Überraschenderweise wird die Chromauslaugung deutlich verringert, wenn man die mit dem Korrosionsschutzmittel beschichtete Oberfläche nach dem Aushärten des organischen Filmbildners einer Licht- oder ultravioletten Strahlung aussetzt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man beschichtete Metallteile am Tageslicht lagert. Da dies bei einer Bandbeschichtung nicht praktikabel ist, belichtet man die Metallbänder nach dem Aushärten des organischen Filmbildners vor dem Aufwickeln zu coils mit einer starken Licht- oder UV-Quelle. Die Belichtungsdauer kann dann im Bereich weniger Sekunden bis weniger Minuten, beispielsweise zwischen etwa 15 und etwa 120 Sekunden liegen.

Der organische Filmbildner kann beispielsweise ausgewählt sein aus Epoxidharzen, Polyurethanharzen und Polymeren oder Copolymeren von Styrol, Butadien, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure sowie den Estern dieser Säuren oder aus Vorläufern dieser Polymere. Dabei sind Filmbildner bevorzugt, die bei einer Temperatur unterhalb 180°C und insbesondere unterhalb 170°C vernetzen. Die organischen Filmbildner können in dem Korrosionsschutzmittel gelöst oder dispergiert sein. Bevorzugt sind Filmbildner auf der Basis Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie deren Estern mit Alkoholen mit 1 bis etwa 6 C-Atomen. Vorzugsweise weisen diese Polymere oder Copolymere eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 20 bis 25°C auf.

Weiterhin kann das Korrosionsschutzmittel als weiteren Wirkstoff zusätzlich etwa 0,5 bis etwa 50 g/l Polyethylenwachs enthalten. Die Wachsanteile machen die Beschichtung gleitfähig und verbessern so das Umformverhalten der mit dem Korrosionsschutzmittel behandelten Substrate. Hierdurch ist es bei Umformprozessen nicht erforderlich, auf die Oberflächen Umformöle aufzubringen.

Zur verbesserten Verarbeitbarkeit kann das Korrosionsschutzmittel zusätzlich 1 bis 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 10 g/l eines Diols oder Polyols oder Ether oder Ester hiervon enthalten. Beispielsweise geeignet sind Glykol, Propandiol, Glycerin, Polyglycerine sowie Polyvinylalkohol sowie Ether und Ester hiervon. Weiterhin kann das Korrosionsschutzmittel zusätzlich Entschäumer und/oder Duftstoffe enthalten. Der Gehalt an Entschäumer kann beispielsweise etwa 1 bis etwa 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l betragen. Duftstoffe kann man in Konzentrationen von etwa 1 bis etwa 50 g/l, vorzugsweise 5 bis 15 g/l einsetzen.

Der pH-Wert des Korrosionsschutzmittels liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 1 bis etwa 5 und insbesondere im Bereich von etwa 1,2 bis etwa 3.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Oberflächen von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder seinen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen für eine Zeiddauer im Bereich von 2 bis 60 Sekunden mit einem vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel in Kontakt bringt und anschließend mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser bei einer Substrattemperatur ("Peak Metal Temperature") im Bereich von 50 bis 180°C trocknet. Dabei kann die maximale Substrattemperatur vom verwendeten Substrat abhängen. Beispielsweise dürfen sogenannte bake-harden-Stähle nur eingeschränkt erhitzt werden. In diesem Fall trocknet man die Beschichtung bei einer Substrattemperatur im Bereich von 100°C. Bei weniger temperaturempfindlichen Stahlsorten kann etwa 150°C als Trocknungstemperatur gewählt werden. Generell liegen die bevorzugten Trocknungstemperaturen im Bereich von etwa 90 bis etwa 160°C.

Das Verfahren kann also zum einen auf verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl eingesetzt werden. Dabei kann der Stahl elektrolytisch oder im Schmelztauchverfahren mit Zink oder einer Zinklegierung beschichtet worden sein. Als Zinklegierungen kommen insbesondere Zink/Nickel-, Zink/Eisen- und Zink/Aluminiumlegierungen in Betracht. Zum anderen eignet sich das Verfahren zur Behandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen. Im Automobilbau und Haushaltsgerätebereich werden in der Regel nicht Reinaluminium, sondern Aluminiumlegierungen eingesetzt. Die wichtigsten Legierungskomponenten sind Zink, Magnesium, Silicium und Kupfer.

Besonders ist das Verfahren zur Behandlung von Metallbändern in Bandanlagen geeignet. Die Einwirkungszeiten des Behandlungsmittels bis zum Beginn der Trocknung liegen dann im Bereich von wenigen Sekunden, beispielsweise zwi-

schon etwa 2 und etwa 60 und insbesondere zwischen etwa 4 und etwa 12 Sekunden. Der Auftrag des Korrosionsschutzmittels auf die Metalloberflächen kann auf unterschiedliche, im Stand der Technik bekannte Arten erfolgen. Beispielsweise kann das Korrosionsschutzmittel auf die Metalloberflächen aufgespritzt oder können die Oberflächen durch Eintauchen in das Behandlungsmittel benetzt werden. In beiden Fällen ist es vorzuziehen, überschüssige Behandlungslösung auf eine vorbestimmte Naßfilmauflage, die zur erwünschten Trockenschichtauflage von etwa 0,5 bis etwa 5 g/m² und insbesondere von etwa 0,8 bis etwa 3 g/m² führt, einzustellen. Vorzugsweise trägt man das Korrosionsschutzmittel auf die Metallbänder mit Auftragswalzen, wie sie beispielsweise als Chemcoater bekannt sind, auf. Hierbei läßt sich die erwünschte Naßfilmdicke direkt einstellen. In allen Fällen verbleibt das Korrosionsschutzmittel mit der erwünschten Naßfilmdicke auf dem Band und wird ohne Zwischenspülung eingetrocknet. Das Eintrocknen erfolgt in vorbeheizten Öfen oder durch Einwirkung von Infrarotstrahlen derart, daß das Substrat eine Temperatur ("Peak Metal Temperature") im weiter oben genannten Bereich annimmt. Hierbei härtet der organische Filmbildner aus.

Erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung unmittelbar nach einer elektrolytischen Verzinkung oder einer Schmelztauchverzinkung der Stahlbänder, so können die Bänder ohne vorherige Reinigung mit der erfindungsgemäßen Behandlungslösung in Kontakt gebracht werden. Wurden die zu behandelnden Metallbänder vor der erfindungsgemäßen Beschichtung jedoch gelagert und/oder transportiert, so sind sie in der Regel mit Korrosionsschutzölen versehen oder zumindest so weitgehend verschmutzt, daß eine Reinigung vor der erfindungsgemäßen Behandlung erforderlich ist. Dies kann mit im Stand der Technik gebräuchlichen schwach bis stark alkalischen Reinigern, bei Aluminium und seinen Legierungen auch mit sauren Reinigern erfolgen.

Ausführungsbeispiele

Tabelle 1 enthält Beispiele erfindungsgemäßer Korrosionsschutzmittel. Hierzu wurde zunächst eine wäßrige Stammlösung zubereitet, die das sechswertige und das dreiwertige Chrom enthielt. Dabei geht man so vor, daß man die erwünschte Gesamtchrommenge als Chromsäure in Wasser auflöst und bis zum erwünschten Verhältnis Cr(III) : Cr(VI) mit einem Reduktionsmittel wie beispielsweise Methanol reduziert. Derartige Stammlösungen sind auch kommerziell als Chromatierlösungen erhältlich. Beispielsweise genannt sei Alodine® NR 6012, Henkel Surface Technologies, Düsseldorf.

In diese wäßrige Cr(III)/Cr(VI)-Lösung, die zusätzlich Phosphorsäure enthält, wurden die übrigen Komponenten bei Raumtemperatur so zugemischt, daß die Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 erhalten wird. Durch zusätzliche Phosphorsäure wurde der pH-Wert auf 1,5 eingestellt. In Tabelle 1 ist der sich hierbei ergebende Gesamtgehalt an Phosphorsäure angegeben.

Als Substrat wurden Bleche aus schmelztauchverzinkten (HDG) und aus elektrolytisch verzinktem (EG) Stahl verwendet. Diese wurden vor der Behandlung mit dem Korrosionsschutzmittel mit einem handelsüblichen stark alkalischen Reiniger gereinigt. Der Auftrag auf die Metalloberflächen erfolgte mit einer Lackschleuder bei 550 Umdrehungen/Minute. Die Einwirkdauer bis zum Beginn der Trocknung betrug 15 Sekunden. Das Trocknen/Einbrennen der Beschichtung erfolgte bei einer Substrattemperatur ("Peak Metal Temperature") von 100°C. Hierzu wurden die beschichteten Probebleche für 20 Sekunden in einen auf 300 °C aufgeheizten Umlufttrockenschrank gelegt.

Die behandelten Probebleche wurden ohne weitere Lackierung einem Salzprüfetest nach DIN 5002155 unterzogen. Nach einer Prüfdauer gemäß Tabelle 2 wurde die Korrosion an jeweils 3 gleichbehandelten Probeblechen visuell begutachtet.

Die Chromauslaugung wurde wie folgt bestimmt:
Die Widerstandsfestigkeit gegenüber chemischen Behandlungslösungen bzw. speziell die Chromauslaugung wurde in Anlehnung an automobiltypische Reinigungs- und Phosphatierverfahren durchgeführt. Für diese Prozesse gelten im allgemeinen besonders hohe Anforderungsprofile, da schon geringe Chromgehalte im Phosphatierbad etwa durch Einschleppungen oder auch die o.a. Laugungsvorgänge als Badgifte gelten und somit der Leistungsfähigkeit abträglich sind.

Ergo wurde die nach den oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren vorbehandelten Bleche folgenden Behandlungsschritten unterzogen:

- 1: Reinigung (alternativ)
 - a) Tauchprozeß: Ridoline® 1559 (alkalischer Reiniger), 1%, 55°C, 180 sec oder alternativ
 - b) Sprühreinigung: Ridoline® C 72 (alkalischer Reiniger), 0,5–1%, 50°C, 60 sec oder als besonders anspruchsvoller Alternative
 - c) Tauchprozeß: Ridoline® 1550 CF/2 (alkalischer Reiniger), 2%, 60°C, 420 sec
- 2: Spülung VE-Wasser, 120 sec
- 3: Aktivierung Fixodine® 950, 2 g/l, RT, 60 sec
- 4: Phosphatierung Granodine® 1994, 54°C 180 sec, pH= 3.3
- 5: Schlußspüle VE-Wasser, 60 sec
- 6: Trocknung Preßluft

Vor den angegebenen Verfahren zur alkalischen Reinigung wurde dabei die Verfahrensvariante c) wegen ihrer besonders harten Bedingungen im Sinne einer praxisnahen Überprüfung bevorzugt durchgeführt.

Zur Bestimmung der Auslaugung wurden Ronden aus den Blechen ausgeschnitten und zunächst durch Röntgenfluoreszenzanalyse deren "Nullwert", also die Chromauflage nach Beschichtung bestimmt.

Zum Einsatz kam dabei ein Portaspec-Gerät, Modell 2501, der Fa. Kurt Mitterfellner – Scientific and Industrial Equipment. Die Messung beruht auf der Primärstrahlung einer Röntgenröhre, die in der Probe sekundäre Fluoreszenzstrahlung anregt, die wiederum charakteristische Linien des zugehörigen Elements enthält. Durch Einstellen des entsprechenden Goniometerwinkels wird die Fluoreszenzstrahlung nach Wellenlängen aufgetrennt.

Die Intensität jeder Wellenlänge ist proportional zur Menge des zugehörigen Elements in der Probe. Die Intensität der

Strahlung wird am Rate-Meter abgelesen und über eine Eichkurve ausgewertet.

Ronden mit bekanntem Nullwert wurden dann durch die o.a. Verfahrensschritte chemisch behandelt und nach abschließender Trocknung zur Bestimmung der Auslaugungswerte erneut vermessen.

Anhand des Korrosionsschutzmittels des Beispiels 8 wurde die Abhängigkeit der Chromauslaugung von der Trocknungstemperatur und einer anschließenden Belichtung bestimmt. Zur Belichtung wurden die Probebleche mit dem eingetrockneten Korrosionsschutzmittel im Monat Oktober in Düsseldorf für jeweils 2 Wochen dem Tageslicht ausgesetzt. Die ermittelten Werte der Chromauslaugung sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es ist anzunehmen, daß die Belichtungsdauer durch starke Kunstlicht- oder UV-Licht-Quellen deutlich abgesenkt werden kann.

Lackhaftung

Auf Blechen aus EG, die mit dem Korrosionsschutzmittel nach Beispiel 8 beschichtet wurden, wurde die Haftung einer aufgetragenen Lackschicht überprüft. Dabei wurde zum einen nur ein Decklack, zum anderen ein Primer und ein Decklack auf die Schicht des Korrosionsschutzmittels aufgetragen. Die Ergebnisse der Haftungsprüfung zeigen, daß der Primer keinen wesentlichen zusätzlichen Effekt bringt. Die Funktion des Primers kann daher von dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel mit übernommen werden.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel (Zusammensetzung in Gew.-%)

| | Beisp. 1 | Beisp. 2 | Beisp. 3 | Beisp. 4 | Beisp. 5 | Beisp. 6 | Beisp. 7 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cr(VI) | 0,44 | 0,44 | 0,44 | 0,44 | 0,54 | 0,61 | 0,58 |
| Cr(III) | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,42 | 0,48 | 0,46 |
| Polyacrylat | 12,2 | 12,2 | 12,2 | 12,2 | 14,8 | 16,9 | 18,5 |
| Ferrophos (Fe ₂ P) | 1 | 2,5 | 3 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| H ₃ PO ₄ | 2,33 | 2,53 | 3,01 | 2,8 | 2,57 | 2,91 | 3,05 |
| Vollentsalztes Wasser | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 | ad 100 |
| Schichtge- wicht (g/m ²) | 1,6 | 1,7 | 1,8 | 2,2 | 1,85 | 2,3 | 2,37 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel (Zusammensetzung in Gew.-%)

| | Beisp.8 | Beisp.9 | Beisp.10 |
|---|---------|---------|----------|
| Cr(VI) | 0,55 | 0,51 | 0,48 |
| Cr(III) | 0,43 | 0,40 | 0,38 |
| Polyacrylat | 20 | 21,5 | 23 |
| Ferrophos (Fe ₂ P) | 1 | 1 | 1 |
| H ₃ PO ₄ | 3,2 | 3,33 | 3,37 |
| Vollentsalztes Wasser | ad 100 | ad 100 | ad 100 |
| Schichtge- wicht (g/m ²) | 2,48 | 2,55 | 2,75 |

Tabelle 2

Korrosionsschutzergebnisse nach x Stunden Salzsprühtest nach DIN 5002155; Bewertung von 3 Probeblechen (elektrolytisch verzinkter Stahl)

Bewertungsskala:

1 = bis 0,05% Weißrost

2 = 0,05 bis 0,5% Weißrost

3 = 0,5 bis 1% Weißrost

4 = 1 bis 10% Weißrost

5 = 10 bis 50% Weißrost

| behandelt mit | 150 Stunden | 240 Stunden | 415 Stunden |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Beispiel 1 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 1, 2 |
| Beispiel 2 | 0, 1, 0 | 1, 1, 2 | 3, 5, 5 |
| Beispiel 3 | 0, 0, 0 | 0, 1, 2 | 3, 5, 5 |
| Beispiel 4 | 0, 0, 0 | 1, 2, 2 | 5, 5, 5 |

| behandelt mit | 275 Stunden | 320 Stunden | 390 Stunden |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Beispiel 5 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 1, 0 |
| Beispiel 6 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 |
| Beispiel 7 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 |
| Beispiel 8 | 0, 0, 0 | 1, 0, 0 | 1, 0, 0 |
| Beispiel 9 | 0, 0, 0 | 0, 1, 0 | 1, 1, 0 |
| Beispiel 10 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 | 0, 0, 0 |

Vergleich: Handelsübliche Chromatierung (Granodine® 1415, Henkel Surface Technologies)

| Substrat | 150 Stunden | 160 Stunden | 190 Stunden |
|----------|-------------|-------------|-------------|
| HDG | 1, 0, 0 | 3, 3, 3 | 5, 5, 5 |
| EG | 0, 1, 2 | 5, 5, 5 | - |

Tabelle 3

Chromauslaugung

| behandelt mit | Chromauslaugung (%) |
|---------------|---------------------|
| Beispiel 1 | 3,5 |
| Beispiel 2 | 2 |
| Beispiel 3 | 3,5 |
| Beispiel 4 | 2,5 |
| Beispiel 5 | 3,5 |
| Beispiel 6 | 10,5 |
| Beispiel 7 | 7 |
| Beispiel 8 | 5,5 |
| Beispiel 9 | 9 |
| Beispiel 10 | 5 |

Tabelle 4

Chromauslaugung als Funktion der Trocknungstemperatur und der Belichtung (Licht = 2 Wochen lagern bei Tageslicht);
Korrosionsschutzmittel nach Beispiel 8

| Trocknungstemperatur (°C) | Licht ? | Chromauslaugung (%) |
|---------------------------|---------|---------------------|
| 70 °C | ja | 1,7 |
| 70 °C | nein | 11 |
| 100 °C | ja | 2,4 |
| 100 °C | nein | 8,4 |

Lackhaftung auf EG, beschichtet mit Korrosionsschutzmittel nach Beispiel 8

| Lackie- rung | T-Bend | | | | Gitter- schnitt (GS) | Gitter- schnitt + Erichsen- tiefung |
|----------------------|--------|------|----|--------|----------------------------|--|
| | 0T | 1/2T | 1T | 1 1/2T | | |
| Decklack | 1 | 1 | 0 | 0 | 1-1-1 | 1-1-2 |
| Primer + Decklack | 2 | 1 | 0 | 0 | 0-0-0 | 1-1-1 |

Primer = 6 μ (BASF)Decklack = 21 μ (BASF)

GS-Bestimmung 24 h nach der Lackierung (0 – sehr gut, 5 – schlecht)

Erichsentiefung = 5 mm

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzmittel, enthaltend Wasser und
 - a) 2 bis 10 g/l Cr(VI),
 - b) 1 bis 10 g/l Cr(III),
 - c) 5 bis 50 g/l Phosphorsäure,
 - d) 5 bis 50 g/l eines Leitfähigkeitspigments,
 - e) 50 bis 200 g/l eines organischen Filmbildners und
 - e) 0 bis 200 g/l weitere Wirk- oder Hilfsstoffe.
2. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitfähigkeitspigment ausgewählt ist aus Ruß, Graphit, Molybdänsulfid, dotiertem Bariumsulfat und Eisenphosphid.
3. Korrosionsschutzmittel nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ausgewählt ist aus Epoxidharzen, Polyurethanharzen und Polymeren oder Copolymeren von Styrol, Butadien, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure, sowie der Ester dieser Säuren.
4. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein Copolymer von Estern von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt.
5. Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,5 bis 50 g/l Polyethylenwachs enthält.
6. Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Wirkstoff zusätzlich 1 bis 50 g/l eines Diols oder Polyols oder Ether oder Ester hiervon enthält.
7. Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 5 aufweist.
8. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Oberflächen von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl oder von Aluminium oder seinen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen für eine Zeitdauer im Bereich von 2 bis 60 Sekunden mit einem Korrosionsschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in Kontakt bringt und anschließend bei einer Substrattemperatur im Bereich von 50 bis 180°C trocknet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man auf der Oberfläche eine Trockenschichtauflage von 0,5 bis 5 g/m² erzeugt.
10. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen nach der korrosionsschützenden Behandlung einer Licht- oder UV-Strahlung aussetzt.